

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 4 月 12 日 (12.04.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/25826 A1

(51) 国際特許分類⁷: G02B 5/30, B32B 27/00, 27/40,
C08J 5/12 // C08L 75:04, 45:00, 65:00

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/06832

(22) 国際出願日: 2000 年 10 月 2 日 (02.10.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願平 11/283053 1999 年 10 月 4 日 (04.10.1999) JP
特願 2000/27921 2000 年 2 月 4 日 (04.02.2000) JP
特願 2000/29118 2000 年 2 月 7 日 (07.02.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 積水化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒530-8565 大阪府大阪市北区西天満 2-4-4 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 澤田 貴彦 (SAWADA, Takahiko) [JP/JP]. 岡田 安正 (OKADA, Yasumasa) [JP/JP]. 小林 仁 (KOBAYASHI, Hitoshi) [JP/JP]; 〒601-8105 京都府京都市南区上鳥羽上調子町 2-2 積水化学工業株式会社内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 高野俊彦, 外 (TAKANO, Toshihiko et al.); 〒162-0834 東京都新宿区北町 32-802 高野・志波国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): KR, US.

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROTECTING FILM FOR POLARIZING PLATE AND POLARIZING PLATE

(54) 発明の名称: 偏光板保護フィルム及び偏光板

(57) Abstract: A protecting film for a polarizing plate which comprises a thermoplastic saturated norbornene resin and, formed thereon, a polyurethane resin layer and exhibits excellent adhesion to a polarizer due to the polyurethane resin layer; and a protecting film for a polarizing plate which comprises a thermoplastic saturated norbornene resin, a polyurethane resin layer formed on the resin, and a PVA layer formed on the polyurethane resin layer, and is free from the blocking with another film due to the EVA layer. A polarizing plate utilizing the protecting film exhibits excellent durability under a hot and humid condition and thus can be suitably used for a liquid crystal display.

(57) 要約:

本発明の偏光板保護フィルムは、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルム上に形成されるポリウレタン樹脂層により、偏光子との優れた接着力を有する。さらに、ポリウレタン樹脂層上に形成される PVA 層によって、保護フィルムのブロッキングを防止できる。本発明の保護フィルムを用いた偏光板は、高温多湿下の耐久性に優れており、液晶ディスプレイ等に好適に使用される。

WO 01/25826 A1

明細書

偏光板保護フィルム及び偏光板

5 技術分野

本発明は偏光板保護フィルム及び偏光板に関する。本発明の偏光板保護フィルムは偏光子との接着性に優れている。本発明の偏光板は高温多湿下の耐久性に優れている。偏光板は液晶ディスプレイ等に使用される。

10 背景技術

偏光板は偏光子の両面に保護フィルムが積層されている。

従来、偏光子には、沃素又は二色性染料が吸着した延伸ポリビニルアルコールフィルムが使用されている。保護フィルムには、トリアセチルセルロースフィルムが使用されている。

15 しかしながら、この従来技術には下記の課題がある。

1. 保護フィルムのトリアセチルセルロースフィルムは、十分な耐熱性及び耐湿性がない。

したがって、高温下若しくは多湿下では、偏光子からトリアセチルセルロースフィルムが剥離する。

20 2. 加水分解により保護フィルムのトリアセチルセルロースフィルムの透明性が低下する。その結果、偏光度の低下により偏光板性能が劣化する。

3. 高温下のポリビニルアルコール（以下、PVAという）の配向緩和によって保護フィルムに応力が発生すると、保護フィルムのトリアセチルセルロース（以下、TACという）が大きな複屈折を有する。

25 その結果、偏光度の低下により、LCDの表示ムラやコントラスト低下が起こる。

2

前記課題を解決するために、偏光板保護フィルムには、TACの代わりに熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂の使用が提案されている。

しかしながら、TACとPVAとの接着にはPVA系接着剤が使用されるが、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂とPVAとの接着においては、PVA系接

5 着剤の接着強度は不十分である。

そこで、特開平5-212828号公報等に、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂とPVAとの接着方法が提案されている。この方法は、アクリル系粘着剤層を持つ熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムを加熱加圧によりPVAに接着する方法である。

10 しかしながら、この方法は以下の課題がある。

1. 加熱圧着が必須であり、加熱時間が長いので、偏光子のPVAの変色及び退色によって偏光板の偏光機能が消失する。

2. 偏光機能が消失しない場合であっても、PVAの変形収縮若しくは劣化によって偏光板の偏光度が低下する。

15 3. 一定時間の加熱圧着が必要なために、生産効率が低い。

4. フィルム全体に対して加熱と加圧が必要であるので、生産設備が高価となる。

5. フィルム全体の加熱温度と加圧にバラツキにより接着強度ムラが生じるので、偏光板の耐久性が低く、品質が低下する。

20 6. PVA系接着剤によりウェットラミネートするという従来の接着方法をそのまま採用できない。

本発明の目的は次の通りである。

1. 熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムを使用する偏光板保護フィルムにおいて、前記課題を解決した偏光板保護フィルム及び偏光板を提供すること。

25

3

2. 偏光子と偏光板保護フィルムとの接着方法において、PVA系接着剤のウェットラミネートによる従来の接着方法をそのまま採用しても、十分な接着強度を有する偏光板を提供すること。

3. 熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂からなる偏光板保護フィルムとPVA

5 偏光子との接着をポリウレタン接着剤により行なって、前記課題を解決した偏光板を提供すること。

発明の開示

1. 本発明は、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムに、ポリウレタン
10 樹脂層が形成されている偏光板保護フィルムである。

2. 本発明は、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムに、ポリウレタン樹脂層及びポリビニルアルコール層がこの順に形成されている偏光板保護フィルムである。

3. 本発明は、前記ポリウレタン樹脂層が、ポリイソシアネート変性体を含む
15 有するポリウレタン接着剤からなる前記の偏光板保護フィルムである。

4. 本発明は、前記ポリウレタン樹脂層が、水系のポリウレタン接着剤からなる前記の偏光板保護フィルムである。

5. 本発明は、前記の偏光板保護フィルムが、偏光子の少なくとも片面に、ポリビニルアルコール系接着剤によるウェットラミネートにより接着されて
20 いる偏光板である。

6. 本発明は、ポリビニルアルコール偏光子と熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂からなる保護フィルムとが、ポリウレタン系接着剤により接着されている偏光板である。

7. 本発明は、前記ポリウレタン系接着剤が、二液型であって主剤がポリエステル系樹脂からなる前記の偏光板である。
25

8. 本発明は、前記ポリウレタン系接着剤が、水系のポリウレタン系接着剤

からなる前記の偏光板である。

発明の利点は下記である。

1. 本発明の偏光板保護フィルムは、耐久性に優れた偏光板を提供できる。
- 5 2. 本発明の偏光板保護フィルムは、偏光子にウェットラミネートすることができる。したがって、保護フィルムの接着工程を従来の方法と変えずに偏光板を製造できる。
3. 本発明の偏光板は光学特性に優れている。さらに、高温多湿下でも光学特性および外観特性が劣化せず、優れた耐久性を有する。

10

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明について詳述する。

「本発明に用いる熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂」

- 15 従来公知の熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂を使用することができる。

熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂とは、その重合単位中にノルボルナン骨格を有する樹脂である。ノルボルナン骨格は、アルキル基、カルボキシル基、フェニル基などの置換基を持ってもよい。

- 20 公知の樹脂は、特開平 1-240517 公報、特開昭 62-252406 公報、特開昭 62-252407 公報、特開平 2-133413 公報、特開昭 63-145324 公報、特開昭 63-264626 公報、特開昭 57-8815 公報などに記載されている。例えば、下記の樹脂がある。

- 25 ノルボルネン系モノマーの開環重合体の水素添加物、2 種類以上のノルボルネン系モノマー共重合体の水素添加物、ノルボルネン系モノマーとオレフィン系モノマー（エチレン、 α -オレフィンなど）の共重合体の水素添加物、ノルボルネン系モノマーと環状オレフィン系モノマー（シクロペンテン、シ

5

クロオクテン、5, 6-ジヒドロジシクロペンタジエンなど) との共重合体の水素添加物、前記樹脂の変性物。

熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂に用いるモノマーの例は、次の通りである。ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-ブチル-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5, 5-ジメチル-2-ノルボルネン、5-シアノ-2-ノルボルネン、5-メチル-5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-フェニル-2-ノルボルネン、5-フェニル-5-メチル-2-ノルボルネン、エチレン-テトラシクロドデセン共重合体、6-メチル-1, 4:5, 8-ジメタノ-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、6-エチル-1, 4:5, 8-ジメタノ-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、6-エチル-1, 4:5, 8-エチリデン-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、6-クロロ-1, 4:5, 8-ジメタノ-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、6-シアノ-1, 4:5, 8-ジメタノ-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、6-ピリジル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、6-メトキシカルボニル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、1, 4-ジメタノ-1, 4, 4a, 4b, 5, 8, 8a, 9a-オクタヒドロフルオレン、5, 8-メタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロ-2, 3-シクロペンタジエノナフタレン、4, 9:5, 8-ジメタノ-3a, 4, 4a, 5, 8, 8a, 9, 9a-オクタヒドロ-1H-ベンゾインデン、4, 11:5, 10:6, 9-トリメタノ-3a, 4, 4a, 5, 5a, 6, 9, 9a, 10, 10a, 11, 11a-ドデカヒドロ-1H-シクロペンタアントラセン、8-カル

6

ボキシメチルテトラシクロ[4, 4, 0, 1^{2,5}, 1^{7,10}]-3-ドデセン、
8-カルボキシエチルテトラシクロ[4, 4, 0, 1^{2,5}, 1^{7,10}]-3-
ドデセン、8-メチル8-カルボキシメチルテトラシクロ[4, 4, 0, 1^{2,5}, 1^{7,10}]-3-ドデセン。

- 5 ノルボルネン系モノマーの重合には公知の方法を用いることが出来る。ノルボルネンモノマーは、必要に応じて、他のモノマーと共重合してもよい。得られた重合体を水素添加により水素添加物としてもよい。重合体や重合体水素添加物を公知の方法により変性させてもよい。

- 10 変性に用いる化合物の例は次の通りである。 α -, β -不飽和カルボン酸及びその誘導体、スチレン系炭化水素、オレフィン系不飽和結合、加水分解可能な基を持つ有機ケイ素化合物、不飽和エポキシ単量体。

重合は下記重合触媒を用いて行う。重合触媒の例は次の通りである。

- 15 Ir、Os、Ruの三塩化物の含水塩、MoCl₅、WCl₆、ReCl₅、(C₂H₅)₃Al、(C₂H₅)₃Al/TiCl₄、(π -C₄H₇)₄Mo/TiCl₄、
15 (π -C₄H₇)₄W/TiCl₄、(π -C₃H₅)₃Cr/WCl₆。

熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂の市販品の例は次の通りである。

日本ゼオン社製、商品名「ZEONOR」、「ZEONEX」;

ジェイエスアール社製、商品名「ARTON」;

日立化成工業社製、商品名「OPTOREZ」;

- 20 三井化学社製、商品名「APEL」。

熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂の数平均分子量は小さくなると、フィルム強度が低下したり、耐湿性の低下により透湿度が増大する恐れが生じたりする。数平均分子量が大きくなると、フィルム成形性が低下する。

- したがって、好適な数平均分子量は1万~10万である。より好適な数平均分子量は2万~8万である。数平均分子量はトルエン溶媒によるGPCで
25 測定される。

7

熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムは、任意の公知の方法によって製造される。例えば、溶液流延法、熔融成形法によって製膜できる。

溶液流延法によるフィルムの製造は下記の通りである。

1. 高沸点溶媒、低沸点溶媒、または、これらの混合溶媒に、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂を溶解して、5～60質量%の樹脂溶液を調製する。
高沸点溶媒の例は次の通りである。トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クロロベンゼン、トリエチルベンゼン、ジエチルベンゼン、イソプロピルベンゼン。低沸点溶媒の例は次の通りである。塩化メチレン、シクロヘキサン、ベンゼン、テトラヒドロフラン、ヘキサン、オクタン。

2. 耐熱性フィルム（ポリエチレンテレフタレートなど）、スチールベルト、金属箔等の上に、前記樹脂溶液をキャストして、加熱乾燥する。

樹脂溶液のキャストには、バーコーター、ドクターナイフ、メイヤーバー、ロール、Tダイを用いる。

3. 熔融成形法によるフィルムの製造方法の例は次の通りである。Tダイを用いた熔融押出法、インフレ法などの熔融押出法、カレンダー法、熱プレス法、射出成形法。

4. 熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムには、本発明の効果を損なわない範囲において、フィルムの耐熱性、耐紫外線性、平滑性等を向上させるために、下記の添加物が添加されてもよい。

5. 老化防止剤（フェノール系、リン系など）、熱劣化防止剤（フェノール系など）、帯電防止剤（アミン系など）、滑剤（脂肪酸アミド、脂肪族アルコールのエステル、多価アルコールの部分エステルなど）、紫外線吸収剤（ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系など）、フッ素系ノニオン界面活性剤；レベリング剤（特殊アクリル樹脂系、シリコーン系など）。

「請求項 1 ～ 5 の発明」

＊偏光板保護フィルム＊

本発明に用いる前記熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムの好適な厚みは 5 ～ 500 μm であり、より好適な厚みは 10 ～ 150 μm である。最適な厚みは 15 ～ 100 μm である。

フィルムの厚みが 5 μm 未満であると、強度が低下する。さらに、耐久試験によりカールが大きくなるという問題が生じる。

フィルムの厚みが 500 μm を超えると、透明性が低下する。さらに、透湿度が小さくなるので、PVA 接着剤の溶剤である水の乾燥が遅くなるという問題が起こる。

本発明の偏光板保護フィルムは、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムの少なくとも片面上にポリウレタン樹脂層が形成されたものである。このポリウレタン樹脂層は、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムにポリウレタン接着剤を塗布することによって形成される。

熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムに対しては、ポリウレタン樹脂層を形成する前に、表面処理を施すことが好ましい。

表面処理の方法は、例えば、コロナ放電、紫外線照射がある。表面処理による好適なぬれ指数は 45 dyn/cm 以上であり、さらに好適なぬれ指数は 50 dyn/cm 以上である。ぬれ指数は、Zisman による臨界表面張力を意味し、JIS K 8768 に基づいて標準ぬれ試薬により測定される。

本発明において、ポリウレタン樹脂層は、ポリウレタン接着剤を薄膜に塗布して形成させる。好適なポリウレタン接着剤はラミネーション用接着剤である。

ポリウレタン樹脂層の形成後に、保護フィルムをロール状に巻き取る場合は、接着剤の乾燥後にタックがないことが必要である。タックは指触により判定される。タックがあると、巻き取ったときにブロッキングが発生する。タックの観点から、好適な接着剤は、ポリイソシアネート変性体を含有する

5 1 液型ポリウレタン接着剤である。

「ポリイソシアネート変性体を含有する 1 液型ポリウレタン接着剤の説明」

ポリイソシアネート変性体とは、ポリイソシアネートを、水酸基、アミノ基、カルボキシル基等を持つ化合物と反応させて、高分子量化したものである。ポリイソシアネート変性体の末端には、少なくとも 2 個以上の NCO が残っている。

ポリイソシアネート変性体の例は次の通りである。ウレタン変性体、アロハネート変性体、ビュレット変性体、ウレア変性体、イソシアネートプレポリマー。

15 ウレタン変性体とは、ポリイソシアネートと多官能ヒドロキシ化合物との反応による変性体である。これは、ポリイソシアネートと多官能ヒドロキシ化合物とのモル比 (NCO/OH) が少なくとも 2/1 以上となる比率で、変性したものである。

20 アロハネート変性体とは、ポリイソシアネートと多官能ヒドロキシルの部分的反応によって生成した変性体である。この変性体のうち、ウレタン基とイソシアネートとの反応により生成したアロハネート結合を持ち、末端に NCO を持つ変性体と言う。

25 ウレア変性体とは、ポリイソシアネートとアミン化合物の部分的反応によって生成した変性体である。この変性体のうち、イソシアネートとアミンとの反応により生成したウレア結合を持ち、末端に NCO を持つ変性体と言う。

ビュレット変性体とは、ポリイソシアネートとアミン化合物の部分的反応

10

または水との反応により生成した変性体である。この変性体のうち、ビュレット結合を持ち、末端にNCOを持つ変性体と言う。

5 イソシアネートプレポリマーとは、ポリイソシアネートとポリオール（ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールなど）との反応により得られる（NCO/OHのモル比が少なくとも2/1以上）、末端にNCOを持つプレポリマーをいう。プレポリマーは、アンモニウム、スルフォニウム、サルフェート、カルボキシレートなどのイオン性基を有していてもよい。

10 本発明においては、ポリウレタン接着剤は、ポリイソシアネート変性体の他に、ポリイソシアネートや、その他の添加剤を含んでいてもよい。

ポリイソシアネートは、2以上のNCOを持つ化合物である。ポリイソシアネートの例は次の通りである。トルエンジイソシアネート（TDI）、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、1, 5-ナフタレンジイソシアネート（NDI）、トリジンジイソシアネート（TODI）、HD
15 I（ヘキサメチレンジイソシアネート）、IPDI（イソホロンジイソシアネート）、p-フェニレンジイソシアネート、トランスシクロヘキサン1, 4-ジイソシアネート、キシレンジイソシアネート（XDI）、水添XDI、水添MDI、リジンジイソシアネート（LDI）、テトラメチルキシレンジイソシアネート（TMXDI）、リジンエステルトリイソシアネート、1,
20 6, 11-ウンデカントリイソシアネート、1, 8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、1, 3, 6-ヘキサメチレントリイソシアネート、ビスシクロヘプタントリイソシアネート、トリメチルヘキサメチレントリイソシアネート。

その他の添加剤の例は次の通りである。

25 カップリング剤（シランカップリング剤、チタンカップリング剤など）、粘着付与剤（テルペン樹脂、フェノール樹脂、テルペン-フェノール樹脂、

11

ロジン樹脂、キシレン樹脂など)、紫外線吸収剤、酸化防止剤、安定剤(耐熱安定剤、耐熱加水分解安定剤など)、分散剤(各種の界面活性剤)。

ポリウレタン接着剤は、溶剤系であってもよく、水系であってもよい。

- 5 一液型の溶剤系ポリウレタン接着剤の市販品は、例えば、東洋モートン社製「CAT-56」、「TM-225B」等である。

用いる溶剤は、接着剤成分が均一に溶解する限り、特に限定されない。好適な溶剤は酢酸エチルである。

- 10 水系のポリウレタン接着剤は、水が希釈溶媒となるポリウレタン接着剤である。具体的には、エマルジョン、コロイド分散液、水溶液等である。

一液型の水系ウレタン接着剤の市販品は、例えば、東洋モートン社製「EL-436B」等である。

- 15 熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルム上のポリウレタン樹脂層の形成方法は下記による。

1. 乾燥後の厚みおよび塗布の円滑性を考慮して、ポリウレタン接着剤を適当な濃度(例えば、1~50質量%)に希釈する。

2. この希釈した接着剤を、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルム上に塗布して乾燥する。塗布は、グラビアコーター、マイクログラビアコーター、

- 20 メイヤーバーなどを用いて公知の方法により行なう。

乾燥後のポリウレタン樹脂層の厚みは0.01~20 μ mが好適である。

より好適な厚みは0.05~10 μ mである。厚みが0.01 μ m未満であると十分な接着力が得られない。厚みが20 μ mを超えると耐湿試験による

- 25 偏光板の退色が発生しやすい。

12

「ポリウレタン樹脂層上のPVA層の説明」

本発明においては、ポリウレタン樹脂層の上に、さらにPVA層を形成することができる。これによって、ノルボルネン系樹脂フィルムの巻取りの際に発生するブロッキングを防止できる。

- 5 ポリウレタン樹脂層形成後に、巻き取ることなく、連続的にPVA層が形成される場合は、1液型のほかに2液型ポリウレタン接着剤を用いることもできる。2液型のポリウレタン接着剤は、溶剤系であっても、水系であってもよい。2液型の接着剤は、後述の「末端OH基を有する主剤とNCO基を有する硬化剤とからなる二液型接着剤」を用いることができる。

- 10 PVA層の成分はPVA単独でもよく、これにホウ酸が添加されていてもよい。

PVAの分子量及び鹸化度は任意に決定されるが、好適な重合度は800～4,000であり、好適な鹸化度は90モル%以上である。

- 15 ホウ酸の添加量がPVAの重量分率で20質量%を超えると架橋反応によるゲル化が促進され、水溶液の調製が困難になる。したがって、20質量%以下が好ましい。PVAは、ホウ酸が添加されなくても、実用上十分な性能を発揮できる。

PVA層の形成方法は以下の方法がある。いずれの方法を用いてもよい。

1. PVA水溶液を塗布乾燥する形成方法。
20 2. 市販のPVAフィルムを貼る形成方法。

厚みの調整や接着力を考慮すると、PVA水溶液を塗布乾燥する形成方法が好適である。PVA水溶液の濃度は、接着性、塗布の円滑性を考慮して決定されるが、1～20質量%が好適である。塗布方法は従来公知の方法による。

- 25 好適なPVA層の厚みは0.01～20 μ mであり、より好適な厚みは0.05～10 μ mである。厚みが、0.01 μ m未満であると厚みの制御が困

13

難になる。厚みが20 μ mを超えると、切断面から水が侵入しやすくなるので、耐湿試験により偏光板の退色が発生しやすい。

* 偏光板 *

- 5 偏光板は、偏光板保護フィルムの熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムを、偏光子の少なくとも片面に積層することにより、製造される。

偏光子には、偏光子の機能を有するPVA製フィルム又はシートが用いられる。偏光子の例は次の通りである。

1. PVA・ヨウ素系偏光子

- 10 PVAフィルムにヨウ素を吸着させた後、これをホウ酸浴中で一軸延伸する。

2. PVA・染料系偏光子

PVAフィルムに二色性の高い直接染料を拡散吸着させた後、これを一軸延伸する。

- 15 3. PVA・ポリエーテル系偏光子

延伸PVAフィルムの脱水反応により、ポリエーテル構造とする。

- 20 偏光子の機能を持つPVA製フィルム又はシートは、ポリビニルアルコール系フィルムまたはシートを延伸したものである。ポリビニルアルコール(PVA)はポリ酢酸ビニルの鹸化により製造される。ポリ酢酸ビニルは酢酸ビニルの重合により製造される。少量の不飽和カルボン酸(塩、エステル、アミド、ニトリル等を含む)、オレフィン類、ビニルエーテル類、不飽和スルホン酸塩等の共重合成分を、酢酸ビニルに共重合させてもよい。本発明に用いるPVAは前記方法により製造されるPVAに限定されない。

- 25 好適なPVAの鹸化度は85～100モル%であり、さらに好適な鹸化度は98～100モル%である。PVAの平均重合度は、フィルム又はシート

14

を成形可能であって延伸により偏光子の機能が發揮される限り、制限されない。好適な平均重合度は1,000以上であり、より好適には1,500～5,000程度である。

PVA偏光子は、前記のPVAを用いて常法により製造できる。

- 5 本発明の偏光板保護フィルムは、少なくとも偏光子の片面上に積層されていけばよい。偏光子のもう一方の面には透明性の高いフィルムを設けることができる。偏光子の両面に熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂を使用してもよい。

- 10 本発明の保護フィルムを積層しなければならない片面は、液晶セル側の面である。この面に本発明の保護フィルムを使用しないと高温多湿下での位相差変化が抑えられない。

偏光子に偏光板保護フィルムを積層する方法は、従来公知の方法により行われるが、PVA系接着剤を用いてウェットラミネートによる接着が好適である。好ましい方法は次の通りである。

- 15 1. 偏光板保護フィルム上にPVA接着剤水溶液を塗布する。
2. これを偏光子にラミネートする。
3. 熱風で乾燥させて保護フィルムを偏光子に接着させる。

* 本発明の効果 *

- 20 本発明には下記の効果がある。
1. 熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂は光弾性定数が小さいので、耐久試験によって、PVA偏光子の収縮により発生する応力が保護フィルムに負荷される場合も、大きな位相差が発生しない。したがって、偏光板の偏光度の低下を抑えることができる。
- 25 2. 保護フィルムの透湿度を酢化TACよりも小さくできる。したがって、偏光板の耐湿試験による水の侵入を抑えることができる。

15

3. TAC系保護フィルムの場合と同じ従来の接着方法を使用できる。PVA系接着剤によって十分な接着強度が得られる。

4. ポリウレタン樹脂層にPVA層を積層することにより、偏光板保護フィルムを巻き取る際に、ブロッキングを抑制できる。

5

「請求項6～8の発明」

本発明に用いる熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂からなる保護フィルムの厚みは、5～500 μ mが好適である。より好適な厚みは10～150 μ mであり、最も好適な厚みは15～100 μ mである。

10 保護フィルムの厚みが薄すぎると、強度が低下する。また、耐久試験によるカールが大きくなる。

保護フィルムの厚みが厚すぎると、透明性の低下、複屈折の上昇、透湿度の低下が起こる。透湿度の低下により水系接着剤の乾燥遅延が起こる。複屈折が上昇すると、本発明の偏光板を液晶ディスプレイに使用したときに、コ

15 ントラストが低下するという不具合が発生する。

保護フィルムとPVA偏光子との接着には、ポリウレタン系接着剤が使用される。

ポリウレタン系接着剤は、有機溶剤を希釈液とする溶剤系と、水を希釈液とする水系（エマルジョン、コロイド分散液、水溶液等）とがある。どちら

20 も使用できる。

前記溶剤系のポリウレタン系接着剤は、乾燥後に所定の厚さとなるように有機溶剤で希釈されてもよい。有機溶剤は、接着剤樹脂を均一に溶解する限り制限はない。有機溶剤の例は次の通りである。トルエン、メチルエチルケトン、酢酸エチル等。保護フィルムが溶解したり、膨潤したりする有機溶剤

25 は避けた方がよい。

乾燥後の厚み、塗布外観等を考慮して、溶剤の希釈濃度が適宜調節される。

16

好適な希釈濃度は、固形分濃度0.1～50質量%である。

前記水系のポリウレタン系接着剤は、乾燥後に所定の厚さとなるように水で希釈されてもよい。希釈液としては、水に有機溶剤を添加したものをういでもよい。水に添加される有機溶剤の例は次の通りである。アルコール（
5 ーブチルアルコール、イソプロピルアルコールなど）、ケトン（アセトンなど）。塗布の円滑性、乾燥性を向上させるため有機溶剤を水に添加した方がよい。好適な有機溶剤の含有量は、接着剤溶液全量に対して40質量%以下である。希釈濃度は、乾燥後の厚み、塗布外観等を考慮して適宜調節される。好適な希釈濃度は固形分濃度0.1～50質量%である。

10 ポリウレタン系接着剤は、末端NCO基を有する化合物からなる一液型と、末端OH基を有する主剤とNCO基を有する硬化剤とからなる二液型とがある。本発明においては、塗膜が透明であればどちらも使用できる。接着性能の点から、二液型のラミネーション用接着剤が好適である。なお、一液型ポリウレタン接着剤の説明は前記の通りである。

15

「末端OH基を有する主剤とNCO基を有する硬化剤とからなる二液型接着剤」の説明：

末端OH基を有する主剤の例は次の通りである。分子量1000以下の低分子ポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、その
20 他のOH系原料。下記に具体例を例示するが、下記的一种又は二種以上を混合して使用できる。

低分子ポリオールの例は次の通りである。エチレングリコール（EG）、ジエチレングリコール（DEG）、ジプロピレングリコール（DPG）、1,
4-ブタンジオール（1,4-BD）、1,6-ヘキサジオール（1,6
25 -HD）、ネオペンチルグリコール（NPG）、トリメチロールプロパン。

ポリエーテルポリオールの例は次の通りである。ポリエチレングリコール、

17

ポリプロピレングリコール、エチレンオキシド／プロピレンオキシド共重合体、テトラヒドロフラン／エチレンオキシド共重合体、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリイソシアネートによりウレタン化して鎖延長されたポリエーテルポリオール。

- 5 ポリエステルポリオールには、ウレタン化して鎖伸長したポリエステルポリオールと、高分子ポリエステルとがある。分子量は10,000～100,000が好ましい。

ウレタン化して鎖伸長したポリエステルポリオールは、低分子量ポリエステル (Mw 500～3000) の末端OH基にポリイソシアネートを反応させて連結したもので、鎖の両末端にOH基がある。

- 10 高分子ポリエステルは、ラクトン系ポリエステル (ポリβ-メチルーδ-バレロラクトン、ポリカプロラクトンなど)、ジオール／二塩基酸からのポリエステルなどである。ジオールは、EG、DEG、DPG、1,4-BD、1,6-HD、NPG等がある。二塩基酸は、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸、イソフタル酸、テレフタル酸などである。

その他のOH系原料の例は次の通りである。ひまし油、エポキシ樹脂、ポリカーボネートジオール、アクリルポリオール (活性水素化合物)。

上記の主剤の中では、ポリエステルポリオールのポリエステル系樹脂が好適である。市販品の例は次の通りである。

- 20 溶剤系：「TM-593」、「TM-225A」、「AD-585」(すべて、東洋モートン社製)、「ディックドライLX-903」(大日本インキ化学社製)。
水系：「EL-436A」(東洋モートン社製)。

- 25 前記NCO基を有する硬化剤は、例えば、ポリイソシアネート、ポリイソシアネート変性体である。

これらは、前記一液型ポリウレタン接着剤の説明と同じである。

18

ポリイソシアネートは、2以上のNCOを持つ化合物である。ポリイソシアネートの例は次の通りである。トルエンジイソシアネート(TDI)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、1,5-ナフタレンジイソシアネート(NDI)、トリジンジイソシアネート(TODI)、HD
5 I (ヘキサメチレンジイソシアネート)、IPDI (イソホロンジイソシアネート)、p-フェニレンジイソシアネート、トランスシクロヘキサンの1,4-ジイソシアネート、キシレンジイソシアネート(XDI)、水添XDI、水添MDI、リジンジイソシアネート(LDI)、テトラメチルキシレンジイソシアネート(TM XD I)、リジンエステルトリイソシアネート、1,
10 6, 11-ウンデカントリイソシアネート、1, 8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、1, 3, 6-ヘキサメチレントリイソシアネート、ビスシクロヘプタントリイソシアネート、トリメチルヘキサメチレントリイソシアネート。

ポリイソシアネート変性体とは、ポリイソシアネートを、水酸基、アミノ基、カルボキシル基等を持つ化合物と反応させて、高分子量化したものである。ポリイソシアネート変性体の末端には、少なくとも2個以上のNCOが残っている。具体例は前記の一液型接着剤の説明と同じである。

硬化剤の市販品は次の通りである。

溶剤系：「CAT-56」、「CAT-RT85」、「CAT-10」、「TM-
20 225B」(すべて東洋モートン社製)；「ディックドライKL-75」(大日本インキ化学社製)；「タケネートA-3」(武田薬品社製)。

水系：「EL-436B」(東洋モートン社製)。

ポリウレタン系接着剤には添加物を配合できる。添加物の例は次の通りである。カップリング剤(シランカップリング剤、チタンカップリング剤など)、粘着付与剤(テルペン樹脂、フェノール樹脂、テルペン-フェノール

19

樹脂、ロジン樹脂、キシレン樹脂など)、揺変剤（エアロジル、デイスパロン）、紫外線吸収剤、酸化防止剤、安定剤（耐熱安定剤、耐加水分解安定剤）、分散剤（各種の界面活性剤）。

- 5 保護フィルムに塗布する接着剤厚さは、薄すぎると接着力が不十分となつて剥がれの原因となる。接着剤厚さが厚すぎると透明性が損なわれる。

接着剤の厚さとは、偏光子と熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂との間の接着剤層の厚さである。乾燥後の好適な厚さは、0.01～50 μm であり、より好適には0.1～30 μm である。

- 10 前記接着剤の接着力を向上させる手段として、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂にコロナ処理などの表面処理を施してもよい。

前記PVA偏光子と保護フィルムとのラミネート方法は、ウェットラミネート又はドライラミネートのいずれの方法であってもよい。溶剤系の接着剤の場合は、接着強度の点から、ドライラミネートの方法が好適である。水系の接着剤の場合は、従来の偏光板製造の接着工程をそのまま利用することができるので、ウェットラミネートの方法が好適である。

- 15

ウェットラミネートの方法は次の通りである。

1. 乾燥後の厚み、塗布の円滑性等を考慮して、適当な固形分濃度（例えば0.1～50質量%）となるように、水でウレタン接着剤を希釈する。

- 20 2. この接着剤溶液を、偏光子または保護フィルムに塗布する。塗布にはメイヤーバー、グラビアコーター、マイクログラビアコーター等を用いる。

3. 保護フィルムを偏光子にラミネートし、熱風で乾燥させて接着させる。

ドライラミネートの方法は次の通りである。

1. 乾燥後の厚み、塗布の円滑性等を考慮して、適当な固形分濃度となるように、希釈溶剤でウレタン接着剤を希釈する。

- 25 2. この接着剤溶液を偏光子または保護フィルムに塗布して、乾燥する。塗

20

布にはバーコーター、ロールコーター、グラビアコーター等を用いる。

3. 乾燥炉により接着剤を乾燥させる。乾燥温度は常温～130℃の範囲である。

4. 保護フィルムのラミネートは、ロールを用いて1～10kg/cmの圧

5 力（線圧）で圧着する。このとき、偏光子の光学変化が起こらなければ、120℃以下の温度で加熱してもよい。30～100℃の加熱が好適である。

ただし、本発明においては上記方法に限定されない。

本発明の偏光板の効果

10 1. 耐久試験によっても、光学特性が劣化しない。

本発明の偏光板は、PVA偏光子と熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂保護フィルムとの接着力を改善している。

さらに、接着面の発泡、保護フィルムの剥がれが著しく改善される。

2. 偏光子の収縮が少なく、偏光度の低下も改善できる。

15

実施例

次に、本発明を実施例により説明する。本発明は下記実施例のみに限定されない。

20 「請求項1～5に記載された発明」

1. 偏光板保護フィルムの調製

実施例に用いる熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルム（1）及び（2）を製造した。下記ポリカーボネートフィルム及び醃化TACフィルムを、比較例に用いた。

25 1-1. 熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルム（1）

ノルボルネン系樹脂（JSR社製、商品名：ARTON G）をトルエン

21

に溶解し、35質量%溶液を調製した。この溶液を、PET工程フィルムの上にキャストし、80℃で5分間乾燥し、次に120℃で5分間乾燥した。樹脂フィルムをPET工程フィルムから剥がした後、150℃で3分間乾燥した。乾燥後の樹脂フィルム厚みは50μmであった。

5

1-2. 熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルム (2)

ノルボルネン系樹脂 (日本ゼオン社製、商品名: ZEONEX #490K) をTダイにより溶融押出成形を行って、厚み50μmのフィルムを調製した。

10

1-3. ポリカーボネート (PC) フィルム

市販の70μmのPCフィルム (帝人社製、品番: C-120-70) を用いた。

15 1-4. 鹼化TACフィルム

市販の80μmのTAC (富士写真フィルム社製、商品名: フジタッククリアー) を鹼化した。

2. 偏光板保護フィルムの表面処理:

20 前記ノルボルネン系樹脂フィルム (1) 及び (2) と前記PCフィルムに表面処理 (コロナ放電) を行った。表面処理後、ぬれ指示薬を用いてぬれ指数を測定した。ぬれ指数は、いずれのフィルムも70dyn/cm以上であった。

3. 偏光板保護フィルム

25 「実施例1」

市販のポリウレタン接着剤 (東洋モートン社製、商品名: CAT-56)

22

を酢酸エチルで希釈して固形分濃度10質量%の接着剤溶液を調製した。これをメイヤーバー#8によりノルボルネン系樹脂フィルム(1)のコロナ放電面に塗布した。80℃で2分間乾燥して、ポリウレタン樹脂層を形成した。乾燥後のポリウレタン樹脂層の平均厚みは0.7 μmであった。

5 「実施例2」

市販のポリウレタン接着剤(東洋モートン社製、商品名:CAT-56)を酢酸エチルで希釈し、固形分濃度10質量%の接着剤溶液を調製した。これを、メイヤーバー#8によりノルボルネン系樹脂フィルム(2)のコロナ放電面に塗布した。80℃で2分間乾燥してポリウレタン樹脂層を形成した。

10 乾燥後のポリウレタン樹脂層の平均厚みは0.7 μmであった。

「実施例3」

市販のポリウレタン接着剤(東洋モートン社製、商品名:TM-225B)を酢酸エチルで希釈し、固形分濃度10質量%の接着剤溶液を調製した。これを、メイヤーバー#30によりノルボルネン系樹脂フィルム(2)のコロナ放電面に塗布した。80℃で2分間乾燥してポリウレタン樹脂層を形成した。乾燥後のポリウレタン樹脂層の平均厚みは3 μmであった。

15

「実施例4」

市販のポリウレタン接着剤(東洋モートン社製、商品名:CAT-56)を固形分濃度10質量%になるように酢酸エチルで希釈した。これを、メイヤーバー#8によりノルボルネン系樹脂フィルム(1)のコロナ放電面に塗布した。80℃2分間乾燥してポリウレタン樹脂層を形成した。乾燥後のポリウレタン樹脂層平均厚みは0.7 μmであった。PVA(クラレ社製、商品名:SI)の5質量%水溶液をメイヤーバー#8によりポリウレタン樹脂層上に塗布した。80℃2分間乾燥してPVA層を形成した。乾燥後のPVA層の平均厚みは0.9 μmであった。

20

25

「実施例5」

23

- 市販のウレタン接着剤（東洋モートン社製、商品名：CAT-56、）を固形分濃度10質量%になるように酢酸エチルで希釈した。これを、メイヤーバー#8によりノルボルネン系樹脂フィルム（2）のコロナ放電面に塗布した。80℃2分間乾燥してポリウレタン樹脂層を形成した。乾燥後のポリウレタン樹脂層の平均厚みは0.7μmであった。PVA（クラレ社製、商品名：S1）の5質量%水溶液をメイヤーバー#30によりポリウレタン樹脂層上に塗布した。80℃で2分間乾燥してPVA層を形成した。乾燥後のPVA層の平均厚みは2.5μmであった。

「実施例6」

- 市販のウレタン接着剤（東洋モートン社製、商品名：TM-225B）を、固形分濃度10質量%になるように酢酸エチルで希釈した。これを、メイヤーバー#30によりノルボルネン系樹脂フィルム（2）のコロナ放電面に塗布した。80℃2分間乾燥してポリウレタン樹脂層を形成した。乾燥後のポリウレタン樹脂層の平均厚みは3μmであった。PVA（クラレ社製、商品名：S1）の5質量%水溶液をメイヤーバー#8によりポリウレタン樹脂層上に塗布した。80℃で2分間の乾燥後、PVA層を形成した。PVA層の乾燥後の平均厚みは0.9μmであった。

「実施例7」

- 市販のウレタン接着剤（東洋モートン社製、商品名：EL-436B）を水で希釈し、固形分濃度5質量%になるように調製した。これを、メイヤーバー#8によりノルボルネン系樹脂フィルム（1）のコロナ放電面上に塗布した。90℃で3分間の乾燥後、ポリウレタン樹脂層を形成した。乾燥後のポリウレタン樹脂層平均厚みは0.7μmであった。

「実施例8」

- 市販のウレタン接着剤（東洋モートン社製、商品名：EL-436A/EL-436Bの重量比10：3配合物）を固形分濃度5質量%になるように水

24

で希釈した。これを、メイヤーバー#8によりノルボルネン系樹脂フィルム(1)のコロナ放電面に塗布した。90℃で3分間乾燥してポリウレタン樹脂層を形成した。乾燥後のポリウレタン樹脂層の平均厚みは0.7μmであった。さらに、PVA(クラレ社製、商品名:クラレポバールPVA-117H)の5質量%水溶液をメイヤーバー#8によりポリウレタン樹脂層上に塗布した。80℃で3分間乾燥してPVA層を形成した。乾燥後のPVA層の平均厚みは0.7μmであった。

「比較例1」

実施例1と同様の方法にて、PCフィルムのコロナ放電面上にポリウレタン樹脂層を形成した。

「比較例2」

実施例4と同様の方法にて、PCフィルムのコロナ放電面上に、ポリウレタン樹脂層及びPVA層を形成した。

「比較例3」

15 鹼化TACフィルムをそのまま偏光板保護フィルムとして使用した。

4. 偏光子の調製

126 鹼化度99%の厚み75μmの未延伸PVAフィルムを、室温の水で洗浄した。洗浄後、5倍の縦一軸延伸を行った。このフィルムの緊張状態を保持した状態で、ヨウ素0.5質量%とヨウ化カリウム5質量%からなる水溶液中にて、二色性色素をこのフィルムに吸着させた。その後、ホウ酸10質量%とヨウ化カリウム10質量%からなる50℃水溶液を用いて架橋処理を5分間行った。これをPVA偏光子とした。

25 5. ウェットラミネート接着による偏光板の調製

市販のPVA(クラレ社製、商品名:S I)の5質量%水溶液を調製した。

25

実施例 1 ～ 8 及び比較例 1 ～ 3 で調製した保護フィルム上に、メイヤーバー # 8 を用いてこの水溶液を塗布した。この保護フィルムを偏光子の両面上にウェットラミネートした。得られた偏光板を 45℃で 72 時間乾燥した。下記の評価を行った。その結果を表 1 ～ 表 3 に示す。

5

6. 耐久評価：

前記偏光板を 50 mm × 50 mm の正方形に打ち抜いた。これを耐久試験用のサンプルとした。

「耐久試験」

10 90℃dry 及び 60℃90%RH の条件下に、サンプルを 500 Hr 放置した。500 Hr の耐久試験による透過率変化及び偏光度変化を、下記のように測定した。

(1) 偏光板の透過率変化を測定して、退色を評価した。分光測色計（東京電色工業社製「TC-1800」）を用いて、Y 値を計測した。

15 (2) 偏光度変化

JIS K 7105 に準拠して全光線透過率を測定した。耐久試験の前後の偏光度を下記式で求め、その変化を算出した。

$$\text{偏光度 (\%)} = \{(Y_0 - Y_{90}) / (Y_0 + Y_{90})\}^{1/2} \times 100$$

Y_0 ：2 枚の偏光板の偏光軸を平行にして重ねた際の全光線透過率。

20 Y_{90} ：2 枚の偏光板の偏光軸を直交させて重ねた際の全光線透過率。

「ブロッキング特性の評価」

乾燥後のポリウレタン樹脂層のブロッキング特性を、タックと接触跡の有無により評価した。

25 1. タック：

タックの有無を、指触により判定した。

26

2. 接触跡：

フィルムのポリウレタン樹脂層上に、異なるフィルムを重ねて指で押した。

2枚の剥離後、フィルム上の接触跡の有無を、目視により判定した。

【表 1】

耐久透過率変化

	90℃ dry			変化量、△%	60℃、90%RH		
	初期値、%	500hr後、%	初期値、%		500hr後、%	変化量、△%	
実 施 例	1	42.8	42.1	-0.7	42.9	43.8	0.9
	2	42.5	42.1	-0.4	42.3	42.8	0.5
	3	42.4	42.0	-0.4	42.2	42.7	0.5
	4	42.6	41.8	-0.8	42.6	43.5	0.9
	5	42.1	41.7	-0.4	42.2	42.8	0.6
	6	42.1	41.5	-0.6	42.2	42.8	0.6
	7	41.8	41.2	-0.6	41.6	41.9	0.3
	8	41.2	40.6	-0.6	41.3	41.8	0.5
比較 例	1	41.8	41.1	-0.8	41.6	43.9	2.3
	2	41.9	41.0	-0.9	42.0	43.8	1.8
	3	42.9	42.7	-0.2	42.8	49.8	7.0

【表 2】

耐久偏光度変化

	90℃ dry			変化量、Δ%	60℃、95%RH		
	初期値、%	500Hr後、%	初期値、%		500Hr後、%	変化量、Δ%	
実 施 例	1	99.9	99.8	-0.1	99.9	99.8	-0.1
	2	99.9	99.8	-0.1	99.9	99.8	-0.1
	3	99.9	99.8	-0.1	99.9	99.8	-0.1
	4	99.9	99.8	-0.1	99.9	99.8	-0.1
	5	99.9	99.8	-0.1	99.9	99.8	-0.1
	6	99.9	99.8	-0.1	99.9	99.8	-0.1
	7	99.9	99.8	-0.1	99.9	99.8	-0.1
	8	99.9	99.8	-0.1	99.9	99.8	-0.1
比 較 例	1	99.3	96.1	-3.2	99.3	99.0	-0.3
	2	99.4	95.4	-4.0	99.4	99.0	-0.4
	3	99.6	97.2	-2.4	99.6	96.9	-2.7

【表 3】

ブロッキング

		タック	接触跡
実施例	1	なし	なし
	2	なし	なし
	3	なし	なし
	4	なし	なし
	5	なし	なし
	6	なし	なし
	7	なし	なし
	8	なし	なし
比較例	1	なし	なし
	2	なし	なし
	3	—	—

以上の結果から、実施例の透過率変化及び偏光度変化は小さいので、耐久性に極めて優れている。また、実施例のブロッキング特性も優れている。

5

「実施例 6 ～ 8 に記載された発明」

1. 偏光子の調製

10 鹼化度 99% の厚み 75 μm の PVA 未延伸フィルムを室温の水で洗浄した。このフィルムを縦一軸に 5 倍延伸を行った。フィルムの緊張状態を保持したまま、ヨウ素 0.5 質量%、ヨウ化カリウム 5 質量% からなる水溶液中にて、二色性色素をフィルムに吸着させた。その後、ホウ酸 10 質量%、ヨウ化カリウム 10 質量% からなる 50℃ 水溶液中にて 5 分間架橋処理を行った。これを PVA 偏光子として用いた。

2. アクリル系粘着剤およびノンサポートテープの調製

30

5 アクリル酸ブチル 94.8 重量部、アクリル酸 5 重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 0.2 重量部を、過酸化ベンゾイル 0.3 重量部の存在下、酢酸エチル溶媒中にて共重合を行った。重量平均分子量 (M_w) 120 万、重量平均分子量と数平均分子量との比 (M_w/M_n) = 3.9 のアクリル系ポリマーの酢酸エチル溶液を得た。

10 このアクリル系ポリマーの酢酸エチル溶液にトルエンを加えて希釈し、アクリル系ポリマーの 13 質量%のトルエン溶液を調製した。イソシアネート架橋剤 (日本ポリウレタン社製「商品名: コロネート L」) 2 重量部をこの溶液に添加し攪拌して、離型フィルム上に塗布した。塗布後、発泡しないように $60^\circ\text{C} \times 5$ 分間、 $100^\circ\text{C} \times 5$ 分間の 2 段階で乾燥させた。軽剥離タイプの離型フィルムを、前記フィルムの乾燥後の塗布面上にラミネートした。上記方法により、厚みが異なる 2 種類 (乾燥後の厚み平均: $20\ \mu\text{m}$ と $25\ \mu\text{m}$) のノンサポートテープを作製した。

15 3. 保護フィルムの調製

3-1. 熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルム (1)

20 エチレン-テトラシクロドデセン共重合体 (三井化学社製「商品名: APEL #6015」、以下 APEL という) の 30 質量%シクロヘキサン溶液を調製した。この溶液を PET 基材上にキャストし、 60°C で 5 分間、 120°C で 5 分間の 2 段階で乾燥した。乾燥後、PET 基材から剥離して、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルム (1) を得た。乾燥後の厚みは $50\ \mu\text{m}$ であった。

3-2. 熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルム (2)

25 ノルボルネン系モノマーの開環重合体水素添加物 (日本ゼオン社製「商品名: ZEONEX #490K」、以下、ZEONEX という) の 30 質

3 1

量%トルエン溶液を調製した。この溶液をPET基材上にキャストし、60℃で5分間、120℃で5分間の2段階で乾燥した。乾燥後、PET基材から剥離して、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルム(2)を得た。乾燥後の厚みは50μmであった。

5

3-3. 熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルム(3)

ノルボルネン系モノマーの開環重合体水素添加物(JSR社製「ARTON G」)の35質量%トルエン溶液を調製した。この溶液をPET基材上にキャストし60℃で5分間、120℃で5分間の2段階で乾燥した。乾燥後、基材から剥離して、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルム(3)を得た。乾燥後の厚みは50μmであった。

10

3-4. ポリカーボネート(PC)樹脂フィルム

PC樹脂(帝人化成社製「商品名:パンライト L-1225ZE」)の30質量%塩化メチレン溶液を調製した。この溶液をPET基材上にキャストし60℃で5分間、100℃で5分間、130℃で5分間の3段階で乾燥した。乾燥後、PET基材から剥離し、ポリカーボネート(PC)樹脂フィルムを得た。乾燥後の厚みは50μmであった。

15

20 3-5. ポリサルホン(PSu)樹脂フィルム

PSu樹脂(帝人アモコエンジニアリングプラスチック社製「商品名:UDELP-3500」)の30質量%アニソール溶液を調製した。この溶液をPET基材上にキャストし、60℃で5分間、120℃で5分間、170℃で5分間の3段階で乾燥した。乾燥後、PET基材から剥離して、ポリサルホン(PSu)樹脂フィルムを得た。乾燥後の厚みは50μmであった。

25

た。

4. 保護フィルムの表面処理

偏光子に積層する片面に、 $40\text{ W/m}^2/\text{分}$ のコロナ放電を施した。

5 「実施例 1'」

ポリエステル系樹脂溶液（東洋モートン社製「商品名：TM-593」）

100重量部にイソシアネート系硬化剤溶液（東洋モートン社製「商品名：CAT-56」）18重量部を配合した。この溶液を酢酸エチルで希釈して、固形分濃度30質量%のポリウレタン系接着剤溶液を調製した。この接着剤溶液をPVA偏光子にバーコーターで塗布した後、 80°C で1分間乾燥した。乾燥後の接着剤層の厚みは $3\text{ }\mu\text{m}$ であった。この接着剤層上に前記熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルム（1）を 80°C に加熱したロールを用いて熱ラミネートした。偏光子／熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルム（1）の積層体を得た。

15 別途、前記接着剤溶液を別の熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルム（1）に前記と同条件で塗布乾燥した。接着剤層の厚さは $3\text{ }\mu\text{m}$ であった。このフィルムを、偏光子／熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルム（1）の積層体の偏光子側に、前記と同様の方法にて熱ラミネートした。得られた偏光板を 40°C 2日間の硬化後に評価した。

20 「実施例 2'」

ポリエステル系樹脂溶液（東洋モートン社製「商品名：TM-225A」）16重量部に、イソシアネート系硬化剤溶液（東洋モートン社製「商品名：TM-225B」）1重量部を配合した。酢酸エチルで希釈して、固形分濃度30質量%のポリウレタン系接着剤溶液を調製した。この接着剤溶液をPVA偏光子にバーコーターで塗布した。塗布した接着剤を 80°C で1分間乾燥した。乾燥後の接着剤層の厚みは $5\text{ }\mu\text{m}$ であった。この偏光子の接

33

着剤層上に、上記熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルム（2）を80℃に加熱したロールを用いて熱ラミネートした。偏光子／熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルム（2）の積層体を得た。

- 5 別途、上記接着剤溶液を前記と同条件で別の熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルム（2）に上記と同条件で塗布乾燥した。乾燥後の接着剤層の厚さは5 μ mであった。このフィルムを前記と同様の方法にて、偏光子／熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルム（2）の積層体の偏光子側に、上記と同条件で熱ラミネートした。得られた偏光板を40℃2日間の硬化後に評価した。

10 「実施例3'」

- ポリエステル系樹脂溶液（東洋モートン社製「商品名：AD-585」）100重量部に、イソシアネート系硬化剤溶液（東洋モートン社製「商品名：CAT-10」）8重量部を配合した。この溶液を酢酸エチルで希釈して固形分濃度30質量%のポリウレタン系接着剤溶液を得た。この接着剤溶液を前記PVA偏光子にバーコーターで塗布した。80℃で1分間乾燥して、乾燥後の厚み7 μ mの接着剤層を形成した。この偏光子の接着剤層上に前記PC樹脂フィルムを80℃に加熱したロールを用いて熱ラミネートして、偏光子／PC樹脂フィルムの積層体を得た。

- 20 別途、前記接着剤溶液を別の熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルム（1）に前記と同条件で塗布乾燥した。乾燥後の接着剤層の厚みは7 μ mであった。このフィルムを、前記と同様の方法にて、偏光子／PC樹脂フィルムの積層体の偏光子側に熱ラミネートした。得られた偏光板を40℃で2日間の硬化後に評価した。

「実施例4'」

- 25 ポリエステル系樹脂溶液（大日本インキ化学社製「商品名：ディックドライ LX-903」）8重量部に、イソシアネート系硬化剤溶液（大日本イ

34

ンキ化学社製「製品名：KL-75」) 1重量部を配合した。この溶液を酢酸エチルで希釈し、固形分濃度が30質量%のポリウレタン系接着剤溶液を得た。

- この接着剤溶液を前記PVA偏光子にバーコーターで塗布した。80℃で
5 1分間乾燥して、乾燥後の厚みが10 μ mの接着剤層を形成した。この偏光子の接着剤層に、上記PSu樹脂フィルムを70℃に加熱したロールを用いて熱ラミネートした。偏光子/PSu樹脂フィルムの積層体を得た。

- 別途、上記接着剤溶液を別の熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルム
(1)に前記と同条件で塗布乾燥した。乾燥後の接着剤層の厚みは10 μ m
10であった。このフィルムを、偏光子/PSu樹脂フィルム積層体の偏光子側に、前記と同様の方法で熱ラミネートした。得られた偏光板を40℃で2日間の硬化後に評価した。

「実施例5」

- ポリエステル系樹脂(東洋モートン社製「商品名：EL-436A」) 1
15 00重量部に、イソシアネート系硬化剤(東洋モートン社製「商品名：EL-436B」) 30重量部を配合した。これを水で固形分濃度が10質量%になるように希釈した。これをメイヤーバー#8で熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルム(3)に塗布した。このフィルムをPVA偏光子の片面上にウェットラミネートした。同様にしてPVA偏光子のもう一方の面に熱可
20 塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルム(3)をウェットラミネートした。得られた偏光板を45℃の恒温槽で72時間放置した。ウレタン系接着剤の水が乾燥して硬化した。硬化後の接着剤層の厚みは1 μ mであった。

「比較例1」

- アクリル系粘着剤層を有するノンサポートテープ(前記の厚み20 μ mの
25 テープ)の軽剥離側離型フィルムを剥がし、PVA偏光子に80℃で熱ラミネートした。ノンサポートテープのもう一方の離型フィルムを剥がして、そ

35

の剥離面上に、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルム（1）を同様の方法で熱ラミネートした。得られた積層体のもう一方の偏光子面に、同様の条件で、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルム（1）を積層し、偏光板を得た。

5

5. 試験片の作製及び耐久性試験

前記ノンサポートテープ（アクリル系粘着剤層 $25\mu\text{m}$ ）の軽剥離側の離型フィルムを剥がした。これを、実施例及び比較例の偏光板の熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルム面上にラミネートして、偏光板シートを得た。

- 10 偏光軸の角度が辺に対して 45° になるように、トムソン打抜機を用いてこのシートを打ち抜き、 $280\text{mm} \times 190\text{mm}$ の長方形シートを得た。このシートの残っている離型フィルムを剥がした。この粘着面をソーダライムガラス板（厚み 1.2mm ）上に卓上ラミネーターにより貼り付けた。このガラス板を1時間室温放置後、 $50\text{N}/\text{cm}^2$ で20分間オートクレーブ処理
- 15 を行った。このガラス板を1時間室温放置して、下記の2種類の耐久試験を行った。

- (1) 90°C 、dry で500時間放置。
- (2) 60°C 、95%RH で250時間放置

- 20 耐久試験後の偏光度及び色差を測定して、光学特性を評価した。

さらに、目視観察により外観特性を評価した。偏光度及び色差は、サンプルの各4辺の midpoint でかつ端部から 10mm の位置を測定した。この4点の平均を算出した。

25 「偏光度」

JIS K 7105 に準拠して全光線透過率を測定した。偏光度を下記

36

式により求めた。

$$\text{偏光度 (\%)} = \{(Y_0 - Y_{90}) / (Y_0 + Y_{90})\}^{1/2} \times 100$$

Y_0 : 2枚の偏光板の偏光軸を平行にして重ねた際の全光線透過率。

Y_{90} : 2枚の偏光板の偏光軸を直交させて重ねた際の全光線透過率。

5

「色差」

色差は、J I S Z 8729に準拠して、各4点をC光源で測定した。

ハンターの色差式 (E_H) を用いて、L, a, b 値より色差を算出した。

10 以上の結果を「表1'」に示した。

【表 1'】

	90℃、dry×500Hr			60℃、95%RH×250Hr		
	偏光度 ^{a)} (%)	色 差	外観特性	偏光度 ^{a)} (%)	色 差	外観特性
実施例 1	99.7	0.39	異常なし	97.5	0.51	異常なし
実施例 2	99.8	0.27	異常なし	96.9	0.55	異常なし
実施例 3	99.7	0.48	異常なし	95.7	0.65	異常なし
実施例 4	99.8	0.40	異常なし	96.0	0.62	異常なし
実施例 5	99.7	0.53	異常なし	99.6	0.40	異常なし
比較例 1	97.0	0.91	発泡多数	89.0	4.0	剥がれ有

a) 初期値は99.9%

実施例は、耐久性試験後も偏光度及び色差が安定している。外観特性も異常がない。したがって、本発明の偏光板は極めて優れた耐久性を有している。

産業上の利用可能性

本発明の偏光板保護フィルムは、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルム上に形成されるポリウレタン樹脂層により、偏光子との優れた接着力を有する。

- 5 さらに、ポリウレタン樹脂層上に形成されるPVA層によって、保護フィルムのブロッキングを防止できる。

本発明の保護フィルムを用いた偏光板は、高温多湿下の耐久性に優れており、液晶ディスプレイ等に好適に使用される。

39

請求の範囲

1. 熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムに、ポリウレタン樹脂層が形成されている偏光板保護フィルム。
- 5 2. 熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムに、ポリウレタン樹脂層及びポリビニルアルコール層がこの順に形成されている偏光板保護フィルム。
3. 前記ポリウレタン樹脂層が、ポリイソシアネート変性体を含むポリウレタン接着剤からなる請求項1又は2記載の偏光板保護フィルム。
4. 前記ポリウレタン樹脂層が、水系のポリウレタン接着剤からなる請求項
- 10 1又は2記載の偏光板保護フィルム。
5. 請求項1、2、3又は4記載の偏光板保護フィルムが、偏光子の少なくとも片面に、ポリビニルアルコール系接着剤によるウェットラミネートにより接着されている偏光板。
6. ポリビニルアルコール偏光子と熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂からなる
- 15 保護フィルムとが、ポリウレタン系接着剤により接着されている偏光板。
7. 前記ポリウレタン系接着剤が、二液型であって主剤がポリエステル系樹脂からなる請求項6記載の偏光板。
8. 前記ポリウレタン系接着剤が、水系のポリウレタン系接着剤からなる請求項6記載の偏光板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06832

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G02B5/30, B32B27/00, B32B27/40, C08J5/12,
//C08L75:04, C08L45:00, C08L65:00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G02B5/30, B32B27/00, B32B27/40, C08J5/12,
//C08L75:04, C08L45:00, C08L65:00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 7-77608, A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 20 March, 1995 (20.03.95), Full text (Family: none)	1-8
Y	JP, 6-51117, A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 25 February, 1994 (25.02.94), Full text & WO, 93/02381, A1	1-8
PX PY	JP, 2000-266935, A (Gunze Limited), 29 September, 2000 (29.09.00), Full text (Family: none)	1-3, 6, 7 4, 5, 8
PX PY	JP, 2000-321430, A (Gunze Limited), 24 November, 2000 (24.11.00), Full text (Family: none)	1-3, 6, 7 4, 5, 8
PX	JP, 2000-321432, A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 24 November, 2000 (24.11.00), Full text (Family: none)	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 December, 2000 (12.12.00)

Date of mailing of the international search report
19 December, 2000 (19.12.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/06832

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G02B5/30, B32B27/00, B32B27/40, C08J5/12,
//C08L75:04, C08L45:00, C08L65:00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G02B5/30, B32B27/00, B32B27/40, C08J5/12,
//C08L75:04, C08L45:00, C08L65:00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年
 日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 7-77608, A (日本合成化学工業株式会社) 20. 3月. 1995 (20. 03. 95) 全文 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP, 6-51117, A (日本ゼオン株式会社) 25. 2月. 1994 (25. 02. 94) 全文 &WO, 93/02381, A1	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 12. 00

国際調査報告の発送日

19.12.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森内 正明

印

2V

9222

電話番号 03-3581-1101 内線 3269

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX PY	JP, 2000-266935, A (グンゼ株式会社) 29. 9月. 2000 (29. 09. 00) 全文 (ファミリーなし)	1-3, 6, 7 4, 5, 8
PX PY	JP, 2000-321430, A (グンゼ株式会社) 24. 11月. 2000 (24. 11. 00) 全文 (ファミリーなし)	1-3, 6, 7 4, 5, 8
PX	JP, 2000-321432, A (積水化学工業株式会社) 24. 11月. 2000 (24. 11. 00) 全文 (ファミリーなし)	1-8